



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Proposta para Determinação do Tempo de Residência em Reatores Loop de uma Planta Petroquímica

Autor: Cássia Pasinatto

Orientador: Oscar William Perez Lopez

Porto Alegre, fevereiro de 2024

Autor: Cássia Pasinato

Proposta para Determinação do Tempo de
Residência em Reatores Loop de uma Planta
Petroquímica

*Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à COMGRAD/ENQ da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química*

Orientador: Oscar William Perez Lopez

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo, UFRGS

Eng° Juliano Rosa Muller, Braskem

Porto Alegre

2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que sempre esteve comigo e me deu forças para cumprir meus objetivos.

A minha família, em especial aos meus pais, Joel e Adriana, por serem minha base, sempre focarem na minha educação e se dedicarem constante em formar quem sou. Também, a minha irmã, Vanessa, minha melhor amiga, por me aconselhar, orientar e cuidar de mim, sem ela a tão sonhada vaga na UFRGS e agora, a formatura, não seriam possíveis.

Aos meus colegas de faculdade, pelo apoio e parceria, durante minha trajetória no curso de Engenharia Química, principalmente a minha amiga Eduarda a qual levarei para a vida.

Aos meus líderes da Braskem pelos ensinamentos e por incentivaram a realização do projeto desde o início. Em especial a Paola, por estar sempre presente e se tornar uma grande amiga.

O meu orientador Prof. Oscar, por todo conhecimento compartilhado, pela dedicação e paciência durante a orientação deste trabalho.

Também, a Universidade Federal Do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Departamento de Engenharia Química pelo ensino público de qualidade. Este período de ensino foi verdadeiramente marcante em minha vida.

Nada na vida deve ser temido, é apenas para ser compreendido.

Marie Curie

RESUMO

Dentre as resinas termoplásticas, o polipropileno é o que apresenta uma maior demanda global. Participando assiduamente na indústria petroquímica, este tipo de plástico é produzido na segunda geração, que sucede a uma indústria de primeira geração que produz seu monômero, o propeno. Este trabalho foi desenvolvido em uma planta petroquímica de polimerização de polipropileno no processo Spheripol, focalizando na produção de homopolímero. O objetivo do estudo, foi obter um cálculo para determinar o tempo de residência em reatores loops, independente da utilização de densímetros para aferição da densidade da mistura reacional. Assim, uma série de fórmulas foram fundamentais para alcançar o objetivo desejado, iniciando pela densidade do propeno em tempo real e seguindo para a densidade nos loops. De maneira primordial foi realizada a adaptação da densidade da mistura reacional encontrada dentro dos loops por meio das composições de vazão de saída de cada reator e, posteriormente, foi proposta uma equação para o cálculo do tempo de residência com o auxílio de algumas aproximações. Estes cálculos elaborados permitem proporcionar um dado essencial de processo que garante que a produção ocorra de maneira consistente e também que atenda às especificações requisitadas. A validação dos cálculos foi confirmada através de um comparativo do resultado dos mesmos com os dados dos densímetros de uma planta industrial que utiliza reatores do tipo loop. Pode-se concluir que os cálculos desenvolvidos contribuem para a obtenção de um parâmetro imprescindível no processo de polimerização que ocorre nos reatores químicos, auxiliando para um controle de processo efetivo na indústria.

Palavras-chave: *Petroquímica, Polipropileno, Tempo de residência, Reator loop, Processo Spheripol.*

ABSTRACT

Among the thermoplastic resins, polypropylene has the highest global demand. Assiduously participating in the petrochemical industry, this type of plastic is produced in the second generation, which succeeds a first-generation industry that produces its monomer, propylene. This work was developed in a petrochemical plant of polypropylene polymerization in the Spherlipol process, focusing on the production of homopolymer. The objective of this study was to obtain a calculation for the residence time in loop reactors, regardless of the use of densimeters to measure the density of the reaction mixture. Thus, a series of formulas were fundamental to achieve the desired goal, starting with the density of the propylene in real time and moving on to the density in the loops. Primordially, the adaptation of the density of the reaction mixture found inside the loops was carried out by means of the output flow compositions of each reactor and, subsequently, an equation was proposed for the calculation of the residence time with the aid of some approximations. These elaborate calculations provide essential process data that ensures that production takes place consistently and also meets the required specifications. The validation of the calculations was confirmed through a comparison of the result of the calculations with the data from the densimeters of an industrial plant that uses loop reactors. It can be concluded that the calculations developed contribute to the achievement of an essential parameter in the polymerization process that occurs in chemical reactors, helping for an effective process control in the industry.

Keywords: *Petrochemical, Polypropylene, Residence Time, Loop Reactor, Spherlipol Process.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Cadeia estrutural da indústria petroquímica.....	4
Figura 2: Estrutura química do propeno.....	5
Figura 3: Reação de polimerização do propileno formando o polipropileno.....	7
Figura 4: Principais estereoisômeros do polipropileno.....	9
Figura 5: Processo Spheripol da LyondellBasell.....	11
Figura 6: Reatores utilizados no processo Spheripol: (a) Autoclave, (b) Loop, (c) Leito Fluidizado	12
Figura 7: Reator Loop	14
Figura 8: Reatores loops e suas entradas adaptadas a aproximação.	16
Figura 9: Componentes selecionados na formulação dos gráficos.	17
Figura 10: Opções detalhadas do cálculo no Aspen.	18
Figura 11: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.....	18
Figura 12: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.....	19
Figura 13: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.....	19
Figura 14: Considerações finais de entrada dos insumos nos reatores loops.	20
Figura 15: Fluxograma da entrada e saídas do primeiro loop.....	23
Figura 16: Aproximação da mistura reacional do primeiro loop.	23

Figura 17: Fluxograma das entradas e saídas do segundo loop.	24
Figura 18: Aproximação da mistura reacional do segundo loop.....	25
Figura 19: Comparação do cálculo desenvolvido para a densidade da mistura reacional pelo medido nos densímetros.....	28
Figura 20: Comparação do cálculo desenvolvido para o tempo de residência pelo obtido através dos densímetros.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resinas termoplásticas listadas pelo código e pela sua aplicação.....	6
Tabela 2: Principais características das formas do polipropileno.....	8
Tabela 3: Setores consumidores de produtos plásticos, em valor de consumo de 2020.	10

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

CNTP: Condições normais de temperatura e pressão

CSTR: Reator Contínuo de Tanque Agitado

CW: Fluido de resfriamento

NBR: Norma Brasileira

PE: Polietileno

PET: Politereftalato de etileno

PIB: Produto interno bruto

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Policloreto de vinila

SRK: Método Soave-Redlich-Kwong

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Petroquímica	3
2.1.1	Primeira geração	4
2.1.2	Propeno	5
2.1.3	Segunda geração	5
2.1.4	Polipropileno	7
2.1.5	Terceira geração	9
2.2	Processos de produção de PP	10
2.2.1	Processo Spheripol	11
2.2.2	Loops	12
2.3	Tempo de residência	14
3	Metodologia	16
3.1	Comonômero	16
3.2	Hidrogênio	17
3.3	Densidade do propeno	20
3.4	Densidade no primeiro loop	22
3.5	Densidade no segundo loop	24
4	Resultados	27
4.1	Tempo de residência	27

5	Conclusões e Trabalhos Futuros	31
	Referências	33

1 INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica teve origem no século XX, impulsionada pelo crescimento da exploração do petróleo. Este setor desempenha um papel crucial na economia global, gerando empregos, fornecendo insumos essenciais e contribuindo significativamente para o Produto Interno Bruto (PIB) de diversos países. Em 2021, a produção mundial de plástico alcançou a marca de 390 milhões de toneladas. Dentre os variados tipos de plásticos, o polipropileno (PP) emergiu como o líder, obtendo a maior porção da produção global.

A cadeia petroquímica está estruturada em 3 gerações que compreendem diferentes períodos do ciclo de desenvolvimento do PP. A primeira geração é encarregada da produção de petroquímicos básicos, que servem como base da segunda geração na formação das resinas e por fim, há a terceira geração que as transformam em uma variedade de produtos.

A primeira geração, destaca-se por produzir o propeno, que no Brasil é obtido principalmente pelo craqueamento da nafta. Na transição para segunda geração, o insumo é polimerizado resultando no polipropileno cristalino. Essa variante específica do polipropileno foi pioneiramente identificada em 1954, oferecendo uma gama versátil de propriedades que podem ser estrategicamente ajustadas, seja através da incorporação de comonômeros, como o etileno, ou manipulando a distribuição da cadeia mediante a estereoisomeria. A descoberta não apenas ampliou as opções disponíveis de materiais plásticos da época, como também consagrou uma evolução contínua na produção de polímeros ao longo das décadas seguintes. Essa evolução possibilitou atender um amplo conjunto de mercados consumidores do material até hoje. Entre os principais consumidores, destacam-se o setor de embalagens, construção civil e automotivo.

Uma das formas de produzir polipropileno é pelo processo Spheripol. Ele é licenciado pela LyondellBasell e produz polipropileno homopolimérico ou copolimérico, utilizando catalisadores suportados de alta seletividade, alto rendimento e morfologia controlada. Para a fabricação de homopolímero, sua configuração está atrelada ao uso de reatores do tipo loop. Neste sistema, ocorre a polimerização em massa, onde as macromoléculas de PP são formadas e crescem. O loop opera cheio

de monômero e possui alta capacidade de promover a mistura dos reagentes de forma eficiente com o auxílio de uma bomba axial ou radial. Dado que há uma considerável liberação de calor durante a polimerização, o reator é encamisado com um fluido refrigerante, que atenua a exotermicidade do processo.

A polimerização em massa ocorre dentro desse reator com o próprio monômero, nesse caso, o propeno na forma líquida, em condições específicas de processo, ao longo do tempo. Esse tempo é controlado e denominado tempo de residência, que representa o intervalo em que a mistura reacional circula dentro do reator, desde a entrada até a saída, durante o ciclo produtivo. Nos reatores loops, o tempo de residência é variável devido à constante remoção de material do reator.

O cálculo do tempo de residência de um reator em loop está associado à utilização de um densímetro, que mede a densidade da mistura reacional dentro do reator em tempo real. Dado que o trabalho está vinculado a uma planta petroquímica onde, momentaneamente, os densímetros não estão disponíveis, torna-se crucial a resolução por meio de cálculos, que substituam a necessidade do aparato, proporcionando a densidade da substância dentro dos loops de forma eficaz.

Buscando resolver a necessidade crucial de um importante dado que afeta a resposta de processo e de produto e levando em consideração que não há densímetro disponível, este trabalho visa uma proposta de cálculo capaz de determinar o tempo de residência em reatores loops de uma petroquímica, mitigando a falta da medição da densidade do meio reacional, em tempo real.

Assim, o **Capítulo 2** deste trabalho traz uma ampla revisão da literatura, incluindo um detalhamento aprofundado da indústria petroquímica, suas gerações e produtos relacionados, tipos de processo para obtenção de polipropileno, focalizando no processo Spheripol, especificações dos reatores loops e o entendimento de tempo de residência. O **Capítulo 3** abrange a metodologia desenvolvida para o cálculo do tempo de residência dos loops. O **Capítulo 4** descreve os resultados do cálculo e a comparação com os valores obtidos utilizando os densímetros. Por fim, as conclusões e sugestões de continuidade do trabalho estão no **Capítulo 5**.

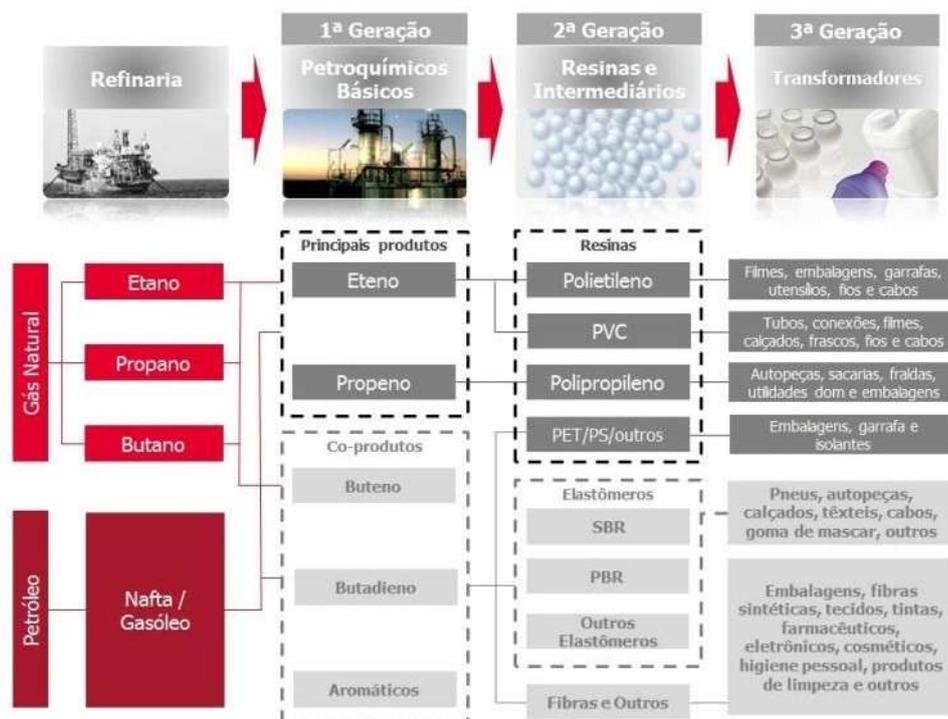
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contém uma revisão sobre os principais assuntos pertinentes ao tema da pesquisa. Inicialmente, será realizada uma análise do cenário petroquímico, delineando a segmentação produtiva em suas três gerações distintas e explorando uma das resinas termoplásticas resultante desse processo. Além disso, será descrito sobre os diferentes tipos de reatores utilizados na segunda geração, focando especificamente nos loops. Ainda, de forma a completar o entendimento do trabalho, um sucinto esclarecimento sobre tempo de residência.

2.1 Petroquímica

A indústria petroquímica é delimitada, a montante, pela indústria de petróleo e gás, da qual depende para o suprimento de matérias-primas, e a jusante por grande variedade de indústrias que convertem e incorporam os produtos petroquímicos em bens de consumo final ou insumos para outras indústrias (ANDRADE, et al., 1995).

A estrutura da indústria petroquímica é organizada conforme representado na Figura 1. A primeira é responsável por produzir os petroquímicos básicos – olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) –, a segunda geração obtém resinas (PE, PP, PVC, PET, PS e outros) e intermediários. A terceira, transforma os produtos da segunda geração em materiais e artefatos utilizados por diversos segmentos, como o de embalagens, construção civil, elétrico, eletrônico, automotivo, entre outros (GOMES, et al., 2005).

Figura 1: Cadeia estrutural da indústria petroquímica.

Fonte: BRASKEM (2016)

2.1.1 Primeira geração

O principal método adotado pelos produtores de primeira geração, é o craqueamento de hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos são obtidos a partir da nafta, derivada da destilação do petróleo, ou o etano, obtido por meio da separação do gás natural. É relevante ressaltar que no Brasil, a participação da nafta nas indústrias petroquímicas é expressiva, atingindo 92%, enquanto a do gás natural é de 8% (EPE, 2018).

A partir desses hidrocarbonetos, obtêm-se o eteno, propeno, buteno, butadieno e aromáticos, que são monômeros para a fabricação dos principais tipos de polímeros. A Braskem é a única empresa brasileira desta geração com unidades de craqueamento, as quais estão localizadas nos estados da Bahia, Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro e São Paulo (Braskem, 2023).

O insumo utilizado para o estudo desse trabalho é o propeno, assim o mesmo será detalhado.

2.1.2 Propeno

O propeno, também conhecido como propileno, é um gás incolor e inflamável nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), que são definidas como 0 graus Celsius (273,15 K) e 1 atmosfera de pressão (101,325 kPa). Este alceno possui fórmula molecular C_3H_6 e devido sua ligação dupla entre carbonos, classifica-se como um composto insaturado. Sua estrutura química está apresentada na Figura 2 (NIST, 2023). O propeno, sob condições adequadas, pode ser polimerizado. Essa reação ocorre pela ação de catalisadores de metal de transição e um co-catalisador de alquil metálico, formando assim uma longa cadeia, resultando no polipropileno (MALPASS, 2012).

Figura 2: Estrutura química do propeno.



Fonte: NIST (2023)

2.1.3 Segunda geração

Os compostos produzidos na etapa anterior são fundamentais para a segunda geração, que envolve a confecção de resinas termoplásticas, como o polietileno e o polipropileno (Braskem, 2023).

A produção mundial de plástico em 2021 atingiu aproximadamente 390 milhões de toneladas, sendo consumida nas seguintes proporções: polipropileno (20,3%), policloreto de vinila (12,9%), polietileno de alta densidade (13,8%), polietileno de baixa densidade linear (16,1%), politereftalato de etileno (5,8%), polietileno de baixa densidade (9,7%) e poliestireno (6,2%) (Abiplast, 2023).

Estes produtos são identificados por intermédio da simbologia encontrada na norma NBR 13.230 da ABNT. A mesma, visa auxiliar na separação e posterior reciclagem dos materiais de acordo com a sua composição, apresentada na Tabela 1, que inclui também as suas fórmulas estrutural e molecular, além das principais aplicações de cada resina termoplástica (ABNT, 2008).

Tabela 1: Resinas termoplásticas listadas pelo código e pela sua aplicação.

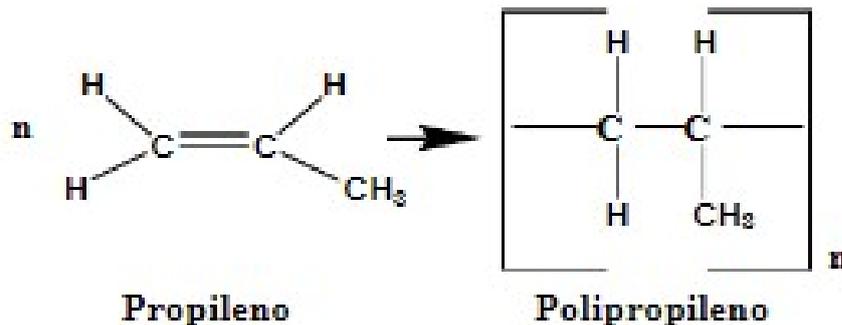
Código	Nome	Abreviação	Fórmula estrutural	Aplicação
1	Politereftalato de etileno	PET		Garrafas de bebidas, recipientes para alimentos, filmes, fibras de poliéster para roupas, peças elétricas e outras aplicações domésticas.
2	Poliétileno de alta densidade	PEAD		Garrafas mais duras, tubulações, brinquedos, geomembranas, persianas e painéis decorativos para construção, etc.
3	Policloreto de vinila	PVC		Tubos de drenagem, fios e cabos elétricos, caixilhos de janelas, ladrilhos e encanamentos de água.
4	Poliétileno de baixa densidade	PEBD		Recipientes, bolsas, garrafas macias, tubos macios, materiais dúcteis, materiais moldados de equipamentos de laboratório, etc.
5	Polipropileno	PP		Garrafas, tampas de garrafas, canudos, recipientes para alimentos, etc.
6	Poliestireno	PS		Recipientes para alimentos, embalagens de proteção de eletrodomésticos, garrafas, isolamento de edifícios, etc.
7	Poliuretano	PU		Componentes eletrônicos; materiais de construção, como janelas e semáforos; armazenamento de dados, como discos compactos.
7	Polycarbonato	PC		Várias espumas, paredes / folhas de plástico da maioria dos refrigeradores e freezers, sapatos, painel de construção, etc.
7	Acrilonitrila butadieno estireno	ABS		Peças automotivas, aparelhos eletrônicos, eletrodomésticos, materiais de construção, tubulação, etc.

Fonte: Adaptado de WANG et al. (2021)

2.1.4 Polipropileno

No ano de 1954, durante um experimento em seu laboratório em Milão, Giulio Natta descobriu o polipropileno cristalino (MALPASS, 2012). Esse polímero, é resultado da reação de polimerização apresentada na **Figura 3**.

Figura 3: Reação de polimerização do propileno formando o polipropileno.



Fonte: DA SILVA et al. (2019)

O polipropileno apresenta rigidez considerável, alto ponto de fusão, baixa densidade e boa resistência relativa ao impacto. A variação dessas propriedades pode ser alcançada por meio da incorporação de um comonômero, como o etileno, e assim modular propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto e flexibilidade. Outra variante pode ser obtida ainda, através da alteração da distribuição da cadeia (estereoisomeria), permitindo ajustes na cristalinidade, ponto de fusão e transparência do material (MADDAH, 2016).

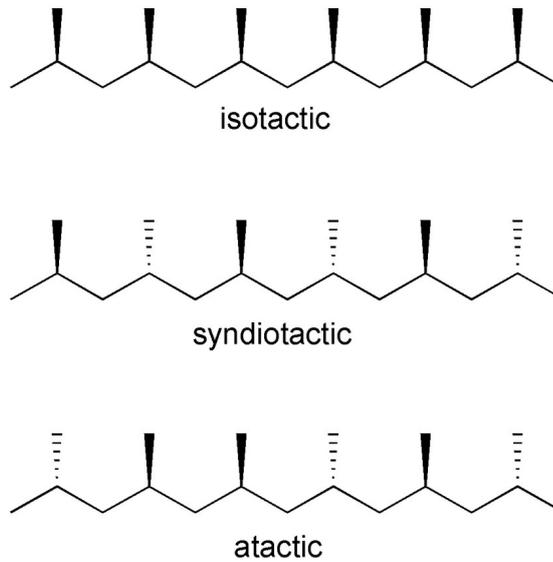
Desse modo, a molécula de cadeia longa composta apenas de propeno, é produzida em um reator resultando em homopolímero. Também há a fabricação de dois tipos diferentes de copolímero, onde o comonômero é adicionado à cadeia polimérica existente. No tipo randômico, dentro do reator loop será introduzido aleatoriamente o comonômero ao longo da matriz polimérica. E para a produção de copolímero heterofásico, é necessário um segundo reator, onde ocorre a polimerização subsequente e o mesmo controla a distribuição do comonômero em blocos ou regiões (KARIAN, 2003 e MAIER, 1998). As três formas se assemelham até certo ponto, contudo possuem características distintas que orientam a escolha do material ideal para cada aplicação, resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais características das formas do polipropileno.

Propriedades	Melhor Escolha
Rigidez	Homopolímero
Resistência a altas temperaturas	Homopolímero
Resistência Química	Homopolímero
Dureza superficial	Homopolímero
Força de impacto	Copolímero Heterofásico
Dureza	Copolímero Heterofásico
Resistência a baixas temperaturas	Copolímero Heterofásico
Transparência	Copolímero Randômico
Flexibilidade	Copolímero Randômico
Escalabilidade	Copolímero Randômico

Fonte: Adaptado de MAIER (1998)

A distribuição da macromolécula de PP é alterada por meio de seu carbono quiral adjacente no grupo metila, resultando em três principais estereoisômeros, conforme a Figura 4. A polimerização por radicais livres é referida como atática, caracterizada por uma estrutura amorfa resultante do arranjo aleatório dos grupos metila, tornando o material emborrachado e pegajoso. A taticidade sindiotática apresenta o substituinte em um padrão alternado ao longo da cadeia principal do polímero. Por fim, a forma mais comum do polipropileno é a isotática, onde o grupo é orientado na mesma direção e apresenta alta cristalinidade, além de boas propriedades mecânicas (MALPASS, 2012).

Figura 4: Principais estereoisômeros do polipropileno.

Fonte: HAGEN et al. (2002)

2.1.5 Terceira geração

Encerrando a organização petroquímica, a terceira geração desempenha um papel crucial ao dar forma às resinas termoplásticas, que foram produzidas na segunda geração, transformando-as em uma variedade de produtos. Entre os principais itens fabricados estão artigos para construção civil, peças automotivas, embalagens, produtos para agricultura, componentes eletrônicos, monofilamentos para a indústria têxtil e de vestuário, entre outros (Abiplast, 2023).

A alta demanda por polímero é atribuída ao amplo mercado consumidor, descrito na Tabela 3. Em 2021, o mercado atingiu um notável consumo aparente de transformados plásticos de 131 bilhões de reais, confirmando sua relevância e seu impacto econômico significativo (Abiplast, 2023).

Tabela 3: Setores consumidores de produtos plásticos, em valor de consumo de 2020.

Setor	Consumo
Construção Civil	25,4%
Alimentos	21,9%
Artigos de comércio em atacado e varejo	7,8%
Automóveis e autopeças	6,2%
Bebidas	6%
Produtos de metal	5%
Máquinas e equipamentos	4,9%
Móveis	4,2%
Agricultura	3,3%
Perfumaria, higiene e limpeza	3,2%
Químicos	3%
Papel, celulose e impressão	2,6%
Eletrônicos	2%
Descartáveis	1,9%
Farmacêuticos	0,8%
Têxteis e vestuário	0,6%
Outros equipamentos de transporte	0,4%

Fonte: Adaptado de ABIPLAST (2023)

No Brasil, existem mais de 11 mil empresas que atuam na manufatura de transformados plásticos, responsáveis por gerar aproximadamente 340 mil empregos, destes, 71,4% estão concentrados em microempresas (Abiplast, 2023).

2.2 Processos de produção de PP

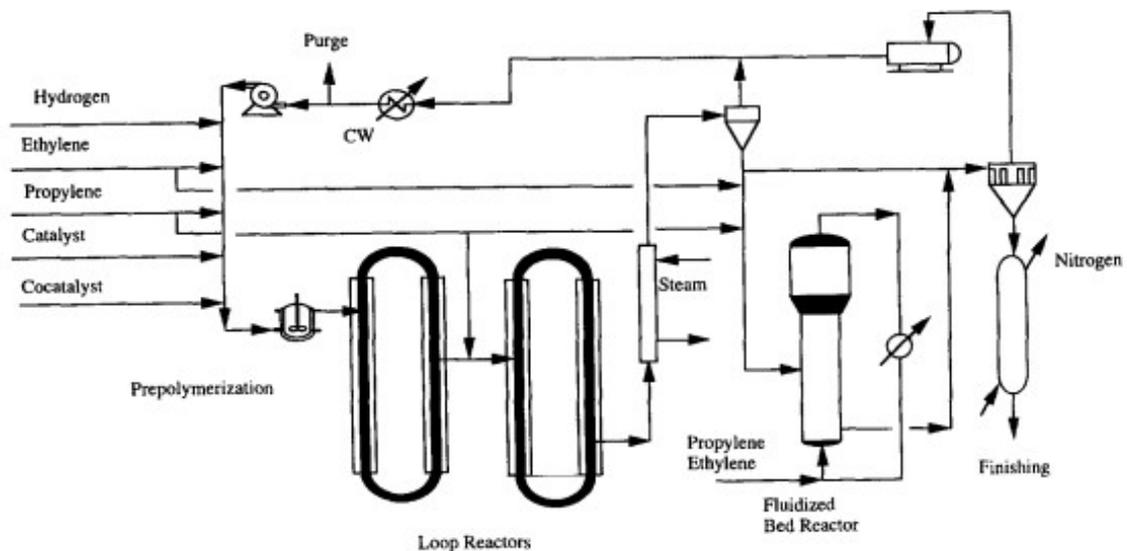
O polipropileno é produzido por meio de um método de ligação de monômeros, empregando calor, radiação de alta energia e um catalisador, sendo conhecido como polimerização por adição. As rotas para esse processo podem ser categorizadas em quatro tipos distintos relacionados às tecnologias de polimerização: em lama, solução, massa e fase gasosa (MADDAH, 2016).

O processo em lama foi um dos pioneiros na polimerização do polipropileno, onde o solvente serve como meio de dispersão do polímero produzido. Esse método implica em uma questão ambiental e de segurança devido ao manuseio de uma grande quantidade do insumo. O mesmo problema ocorre no em solução, uma vez que, o monômero é dissolvido em um solvente adequado e a polimerização ocorre nessa solução. Diferente dos anteriores, na polimerização em massa o polímero é formado dentro do reator com o próprio monômero. A tecnologia de fase gasosa foi revolucionária, pois reduz os custos de separação e recuperação de solvente ou monômero, uma vez que o produto resultante é essencialmente PP (KARIAN, 2003).

2.2.1 Processo Spheripol

A produção de polipropileno em massa faz parte do processo Spheripol, que é apresentado na Figura 5. Ele é capaz de produzir esferas de polipropileno com diferentes características utilizando catalisadores suportados de alta seletividade, alto rendimento e morfologia controlada (LYONDELLBASELL, s.d.)

Figura 5: Processo Spheripol da LyondellBasell.

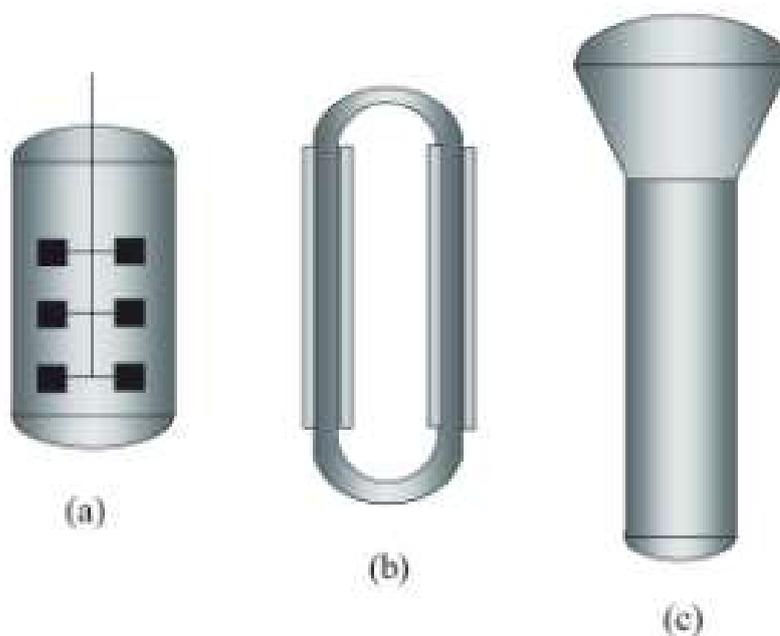


Fonte: ZACCA (1996)

Sua configuração, ilustrada na Figura 6, consiste em um reator CSTR no qual realiza a pré-polimerização do catalisador Ziegler-Natta altamente ativo, sob condições de baixa temperatura (20 °C) e baixa vazão de monômero. A pré-

polimerização é recobrimento da partícula de catalisador com uma pequena quantidade de polímero para evitar o seu superaquecimento e a geração de pó fino. Na sequência, há dois reatores de circuito líquido, comumente chamados de loops, tipicamente operados em condições onde a pressão deve ser alta o suficiente para manter o propeno na fase líquida. Por fim, há um reator de fase gasosa, utilizado de maneira adicional, para o caso da obtenção de copolímero (ZHENG, 2011 e WANG, 2019).

Figura 6: Reatores utilizados no processo Spheripol: (a) CSTR, (b) Loop, (c) Leito Fluidizado



Fonte: WANG (2019)

2.2.2 Loops

O reator químico é o ponto focal central da polimerização, ao qual fornece um ambiente adequado para que ocorra os fenômenos de transferência de momento, calor e massa. Esses eventos são essenciais para a formação e crescimento das macromoléculas, garantindo o desenvolvimento controlado e eficiente do polímero desejado (FOGLER, 1999).

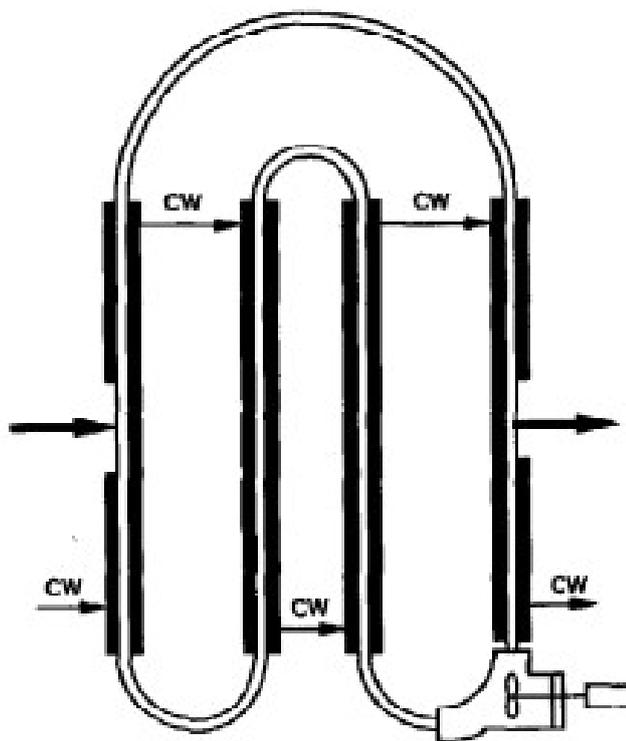
No processo Spheripol, o sistema catalítico obtido na pré-polimerização e os demais insumo, como propileno, etileno e hidrogênio, são adicionados ao reator. No

caso da fabricação de homopolímero, o propeno é o monômero principal que é polimerizado para formar o polipropileno e o hidrogênio é utilizado como regulador das cadeias, limitando o seu comprimento. A polimerização em massa ocorre em um sistema fechado com uma configuração que se assemelha a um “o”, conhecido como loop, ilustrado na Figura 7. Esse equipamento opera cheio de monômero, preenchendo todo loop, sem a necessidade de nenhum outro solvente ou diluente adicional (ZACCA, 1993).

Os loops trabalham em série, no primeiro loop é produzida a maior quantidade de polímero (~70% total) e o restante é atribuído ao segundo, ambas condições operacionais são próximas de 70 °C e 40 bar. Neste caso, o reator é enriquecido em propeno líquido, que atua como solvente e reagente na polimerização do polipropileno. Ao longo do tempo, tanto o propeno quanto os demais insumos são consumidos devido à progressão da reação polimérica, sendo que o propileno normalmente alcança uma taxa de conversão de 50% (WANG, 2019 e HATZANTONIS, 2021).

Essa mistura circula continuamente pelos loops, sendo impulsionada através do tubo por uma bomba. Esse conjunto foi planejado para proporcionar uma elevada velocidade de movimento e um padrão de mistura muito intenso e bem definido dos componentes da reação. Uma vez que o processo é exotérmico, adicionalmente ao reator, há uma camisa com fluido de resfriamento (CW), conforme mostrado também na Figura 7, possibilitando a efetiva transferência de calor (LUCCA et al., 2007).

Figura 7: Reator Loop



Fonte: ZACCA (1993)

2.3 Tempo de residência

O funcionamento de um processo contínuo proporciona uma qualidade constante do produto, oferece um controle mais preciso do processo e possibilita taxas de produção superiores em comparação com o processo em batelada. Esses pontos são alcançados via uma transferência de calor eficiente, já tratada anteriormente e pela obtenção de uma distribuição estreita do tempo de residência para atingir as taxas de reação desejadas, rendimento, seletividade e qualidade do produto (KLUTZ, 2015).

O tempo de residência representa o período em que mistura reacional circula dentro do reator, desde a entrada até a saída, durante o ciclo produtivo. Em um processo contínuo, as moléculas alimentadas no reator permanecem por diferentes intervalos de tempo no seu interior, resultando em uma distribuição de tempos de residência (FOGLER, 1999).

Nos reatores loops, o tempo de residência é variável devido à constante remoção de material do reator, já que constantemente há entrada de propeno e saída de polipropileno formado, alterando assim a densidade da mistura. Assim, alguns dos átomos que entram no reator passam por ele quase imediatamente. Em média, para reatores nessa configuração, o tempo de residência esperado é de 1 hora e 40 minutos e seu cálculo é realizado com o auxílio de um densímetro (FOGLER, 1999 e ZACCA, 1993).

O densímetro é um aparato destinado a medição da densidade de líquidos puros ou de soluções (OLIVEIRA, 2013). Para determinação do tempo de residência, a densidade da mistura reacional é de suma importância, já que ela reflete a quantidade dos demais insumos, além do propeno não convertido e daquele já polimerizado naquele momento.

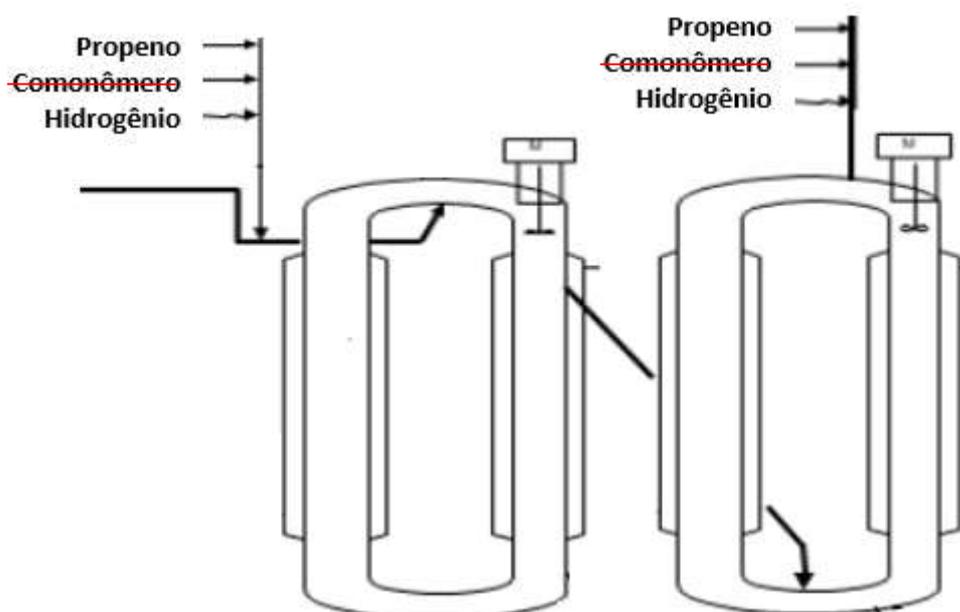
3 METODOLOGIA

Este capítulo apresentará o método de cálculo utilizado para atingir o objetivo principal do trabalho que é o tempo de residência dos reatores loops. Para tal, faz-se necessário algumas aproximações referentes a entradas de comonômero e hidrogênio, além do desenvolvimento prévio de um cálculo para a densidade do propeno em tempo real e então, para a densidade da mistura reacional ao qual fará a substituição da aplicação do densímetro.

3.1 Comonômero

Devido ao cenário da planta industrial tratada neste estudo, uma das aproximações realizadas, relaciona-se ao fato de que na maior porção do tempo de produção é de polipropileno homopolimérico. Desse modo, descartou-se a hipótese de entrada de algum comonômero, e considerou-se apenas as vazões de propeno e hidrogênio ao realizar as análises para o cálculo do tempo de residência conforme a Figura 8.

Figura 8: Reatores loops e suas entradas adaptadas a aproximação.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 Hidrogênio

Dado que as vazões de entrada dos insumos têm um impacto significativo na composição da mistura reacional, a influência do hidrogênio no cálculo da densidade da mistura foi avaliada por meio de gráficos desenvolvidos no software AspenPlus. Os detalhes dos componentes estão descritos na Figura 9.

Figura 9: Componentes selecionados na formulação dos gráficos.

Component ID	Type	Component name	Alias	CAS number
▶ PROPENE	Conventional	PROPYLENE	C3H6-2	115-07-1
▶ HYDROGEN	Conventional	HYDROGEN	H2	1333-74-0
*				

Fonte: Elaborado pela autora.

O método utilizado foi o Soave-Redlich-Kwong, mais conhecido como SRK, é uma equação empírica e algébrica de estado na termodinâmica, para descrever o comportamento de substâncias relacionando temperatura e pressão, conforme equação 3.1. Ela é comumente empregada em cálculos de equilíbrio de fases e propriedades de fluidos.

$$P = \frac{R \times T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \times (V + b)} \quad (3.1)$$

Onde: P – Pressão [Pa];

T – Temperatura [K];

V – Volume molar [m³/mol];

R – Constante dos gases [8,314 J/(mol.K)];

a(T) – Parâmetro específico do componente ou substância [(Pa.m⁶)/mol²];

b – Parâmetro específico do componente ou substância [m³/mol];

A equação SRK visa superar algumas limitações da equação de estado de van der Waals e da equação dos gases ideais, pois descreve mais precisamente o comportamento de substâncias em temperaturas críticas. Para a formulação dos

gráficos, a fase líquido-vapor foi validada com um máximo de 30 interações, conforme a Figura 10.

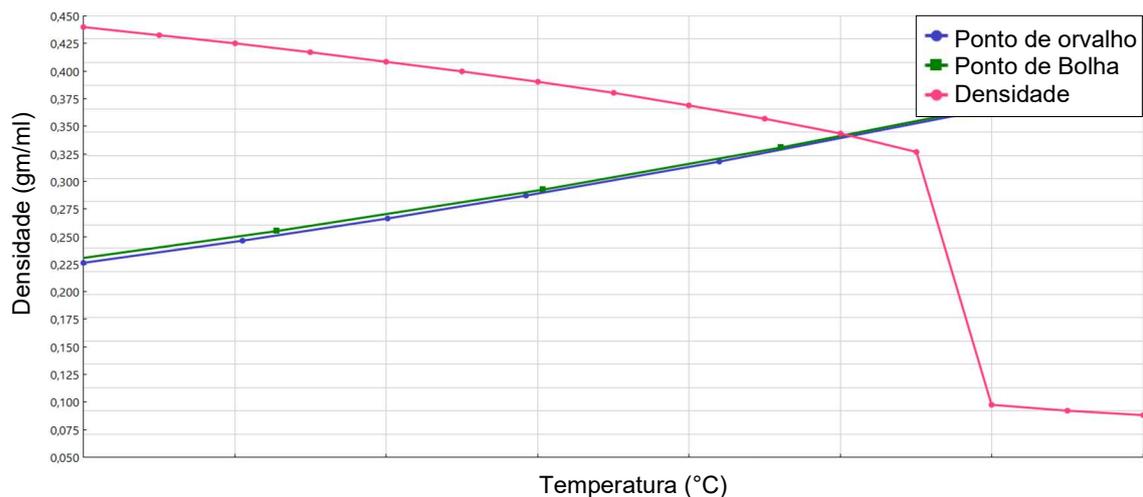
Figura 10: Opções detalhadas do cálculo no Aspen.

Flash options	Property options
<input checked="" type="checkbox"/> Perform flash calculations	Property method: <i>SRK</i>
Valid phases: <i>Vapor-Liquid</i>	Henry components: []
Maximum iterations: 30	Chemistry ID: []
Error tolerance: 0.0001	Calculation approach: <i>True components</i>
Flash convergence algorithm: []	
<input checked="" type="checkbox"/> Use flash retention	

Fonte: Elaborado pela autora

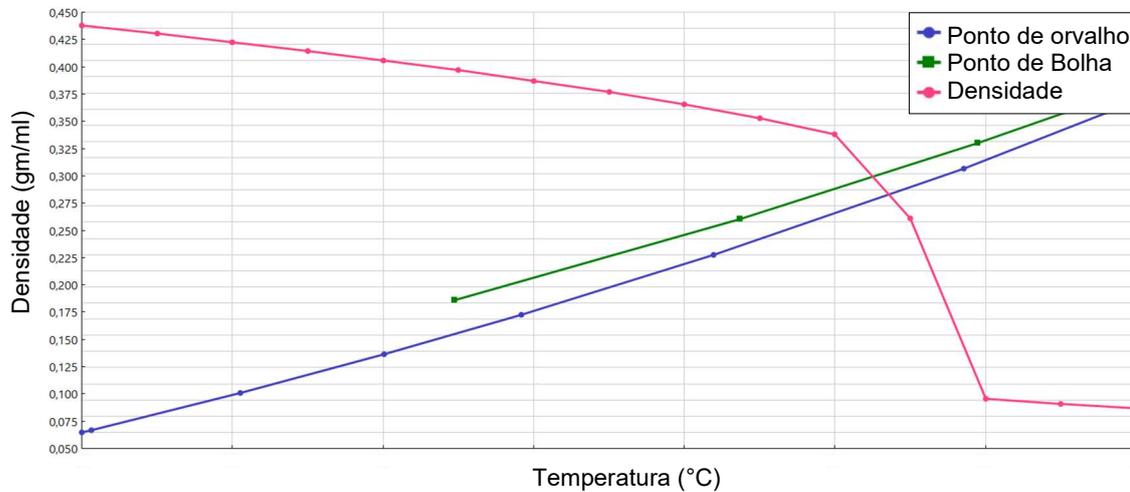
Assim, os gráficos expostos nas Figura 11, Figura 12 e Figura 13 foram desenvolvidos em situações reais de operação da planta estudada com quantidades diferentes de hidrogênio, além de mudanças na pressão e na temperatura. Os dados utilizados para a elaboração das curvas foram omitidos por questão de segredo industrial.

Figura 11: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.



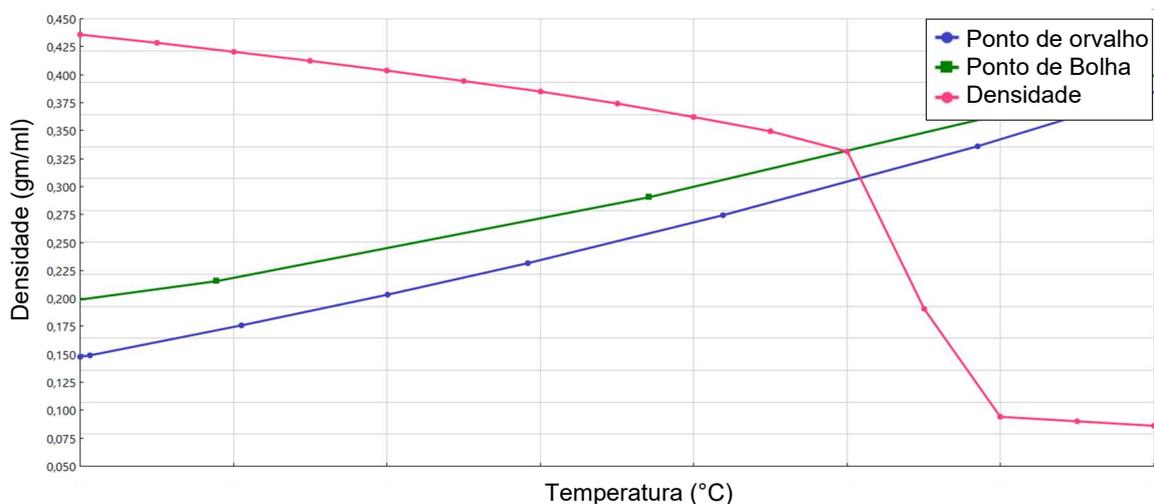
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13: Gráfico para análise da densidade de acordo com a quantidade de hidrogênio.



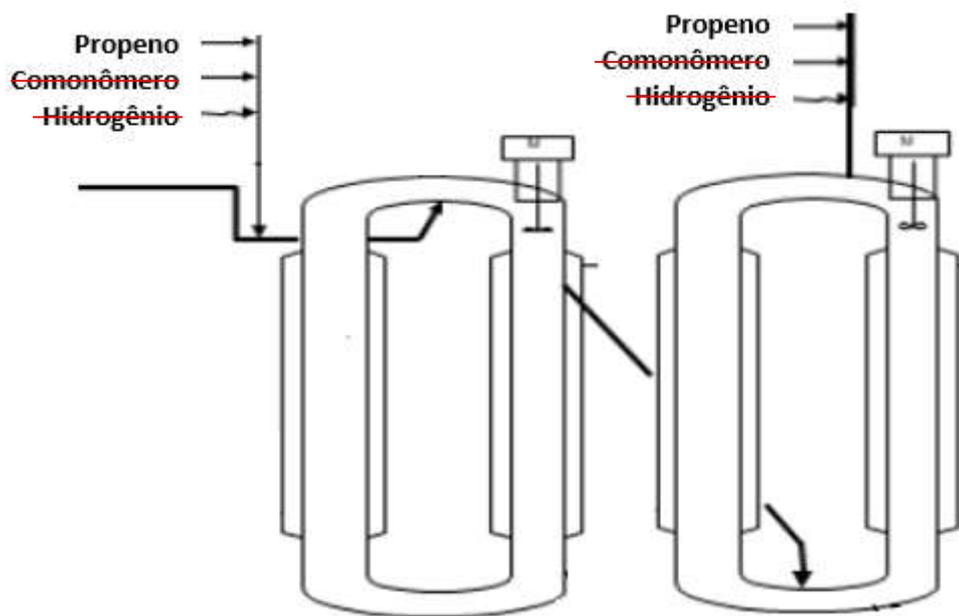
Fonte: Elaborado pela autora.

Os três gráficos foram plotados em uma pressão fixa, no eixo x está a variação da temperatura e no eixo y, a densidade. Todos foram obtidos utilizando o mesmo conjunto de três linhas, sendo a linha azul associada ao ponto de orvalho e a verde ao ponto de bolha, entre as duas linhas está o estado de equilíbrio líquido-vapor. Como o reator estudado opera exclusivamente em fase líquida, apenas os pontos posicionados acima do ponto de bolha são considerados. Ademais, destaca-se

especialmente a linha vermelha, que desempenha um papel crucial ao revelar o comportamento da densidade com o aumento da temperatura.

Estes gráficos, validam que o hidrogênio não tem um efeito significativo nas proporções trabalhadas, então somente as vazões de entrada de propeno serão consideradas para o cálculo da densidade da mistura dentro dos loops, conforme Figura 14.

Figura 14: Considerações finais de entrada dos insumos nos reatores loops.



Fonte: Elaborado pela autora

3.3 Densidade do propeno

Para descobrir a densidade do propeno em um dado instante, é necessário a conclusão de alguns passos previamente, iniciando por meio da equação 3.2, ao qual calcula a temperatura em graus Rankine ($^{\circ}\text{R}$) a partir da temperatura medida em tempo real em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

$$T = \left(\frac{9}{5} \times TIC + 32\right) + 459,67 \quad (3.2)$$

Onde: T – Temperatura transformada [$^{\circ}\text{R}$];

TIC – Temperatura em tempo real dentro do reator [°C].

Em seguida, a equação 3.3 converte a pressão (psi absoluta) a partir da pressão em polegadas de mercúrio (psig).

$$P = (PIC - 1,5) \times 14,223 + 14,696 \quad (3.3)$$

Onde: P – Pressão transformada [psi];

PIC – Pressão em tempo real dentro do reator [psig].

O termo Ps na equação 3.4 representa a pressão de saturação, uma correlação empírica que estima a pressão de saturação do propeno em função da temperatura.

$$Ps = \text{EXP} \left(12,60996 - \frac{4020}{T} \right) \quad (3.4)$$

Onde: Ps – Pressão de saturação;

T – Temperatura transformada [°R].

Os cálculos na equação 3.5 e 3.6 são referentes a variável B e Teta, respectivamente, as quais dependem da temperatura transformada para a unidade Rankine.

$$B = \frac{-689,0234 \times (10^4)}{T} + \frac{426,972427 \times (10^7)}{(T^2)} \quad (3.5)$$

Onde: B – Variável dependente da temperatura;

T – Temperatura transformada [°R].

$$\text{Teta} = \left(1 - \left(\frac{T}{656,57} \right) \right)^{\left(\frac{1}{3} \right)} \quad (3.6)$$

Onde: Teta – Variável dependente da temperatura;

T – Temperatura transformada [°R].

A variável D depende do Teta já estabelecido anteriormente, assim a mesma está descrita na equação 3.7.

$$D = (14,358 + 0,8459 \times \text{Teta}) \times (1 + 1,75 \times \text{Teta} + 0,75 \times \text{Teta}^3) \quad (3.7)$$

Onde: D – Variável dependente de Teta;

Teta – Variável dependente da temperatura.

Finalmente, a densidade do propeno é obtida pela equação 3.8 que já é conhecida na literatura, onde conjuntamente com os demais cálculos, resulta a densidade em tempo real do insumo nas condições presentes do reator.

$$DENS_{PR} = 16,0179 \times D \times \left(1 - 0,1 \times \text{LN} \left(\frac{B+P}{B+P_s}\right)\right)^{-1} \quad (3.8)$$

Onde: D – Variável dependente de Teta;

B – Variável dependente da temperatura;

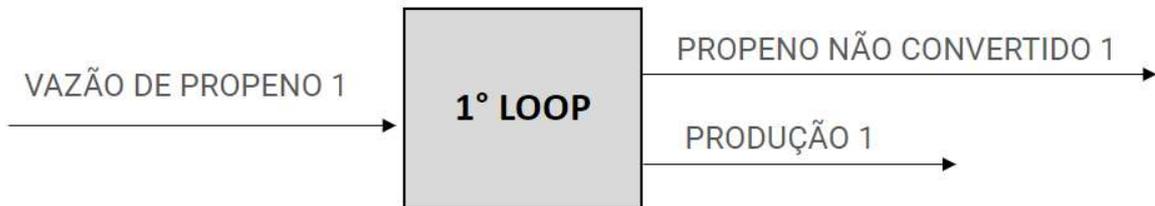
P – Pressão transformada [psi];

P_s – Pressão de saturação;

Teta – Variável dependente da temperatura.

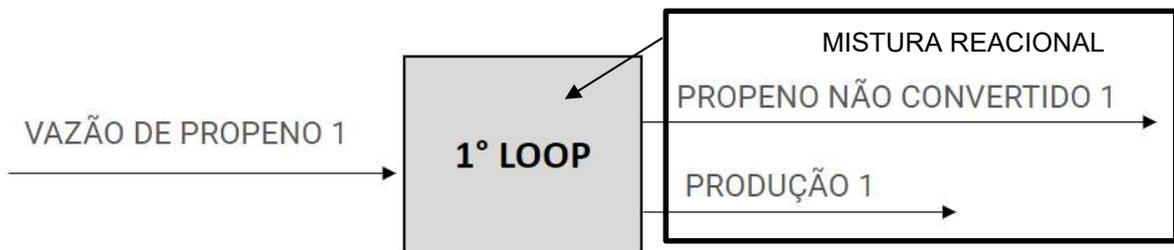
3.4 Densidade no primeiro loop

Com o valor da densidade do propeno estabelecida, a próxima etapa refere-se à densidade dos loops. Assim, a Figura 15 descreve o fluxograma dos insumos de entrada e saída no primeiro loop.

Figura 15: Fluxograma da entrada e saídas do primeiro loop.

Fonte: Elaborado pela autora

Além das aproximações de vazões de entrada serem indispensáveis, neste momento, também houve a necessidade de aproximar a composição da mistura reacional naquele exato momento pela combinação de vazões de saída do reator, como apresentado na Figura 16. Assim, foi considerada a vazão do propeno não convertido e da produção na saída do primeiro loop exatamente como a mistura presente dentro do reator.

Figura 16: Aproximação da mistura reacional do primeiro loop.

Fonte: Elaborado pela autora.

Para conhecimento do primeiro loop, inicia-se calculando a conversão do propeno em polipropileno conforme equação 3.9.

$$CONV1 = \frac{PROD1}{VPR1} \quad (3.9)$$

Onde: CONV1 – Conversão do primeiro loop [adimensional];

PROD1 – Produção no primeiro loop [kg/h];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h].

Na sequência, a equação 3.10 resulta na densidade da mistura reacional neste loop. Observa-se que foram empregados os cálculos previamente realizados para densidade do propeno e de conversão, adicionalmente da densidade padrão conhecida do polipropileno.

$$DENS1 = \frac{DENS_{PR} \times VPR1 \times (1 - CONV1) + DENS_{PP} \times PROD1}{PROD1 \times VPR1 \times (1 - CONV1)} \quad (3.10)$$

Onde: DENS1 – Densidade do primeiro loop [kg/m³];

DENS_{PR} – Densidade do propeno [kg/m³];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h];

CONV1 – Conversão do primeiro loop [adimensional];

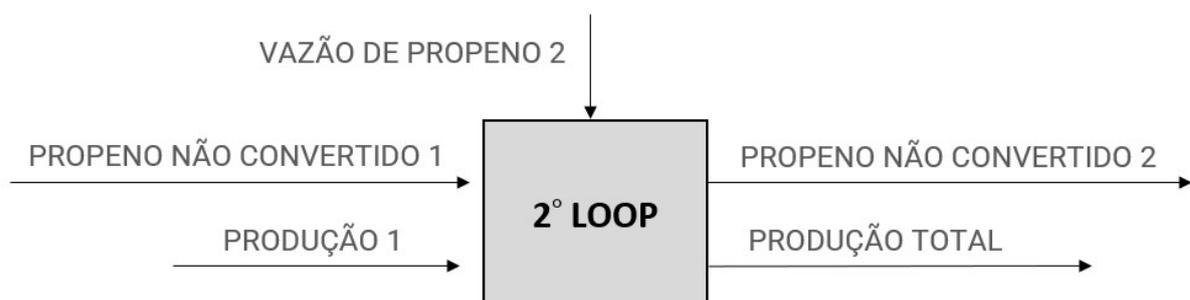
DENS_{PP} – Densidade do polipropileno [900 kg/m³];

PROD1 – Produção do primeiro loop [kg/h];

3.5 Densidade no segundo loop

Da mesma maneira ao primeiro loop, as aproximações seguem sendo importantes para o cálculo da densidade do segundo loop. A Figura 17 mostra o fluxograma das vazões de entrada e saída, vale ressaltar que neste loop há uma entrada extra de propeno, além do não convertido proveniente do primeiro loop.

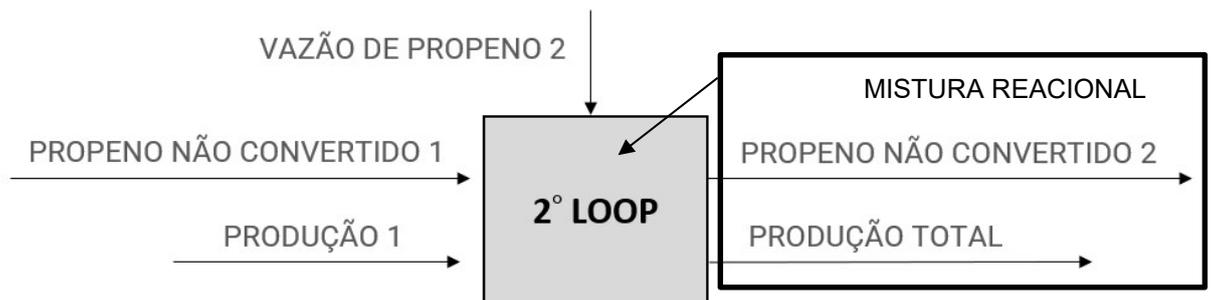
Figura 17: Fluxograma das entradas e saídas do segundo loop.



Fonte: Elaborado pela autora

A aproximação da composição da mistura reacional naquele exato momento pela combinação de vazões de saída do reator se mantém necessária neste loop, conforme mostra a Figura 18. Considerando a vazão do propeno não convertido e da produção na saída do primeiro loop exatamente como a mistura presente dentro do reator.

Figura 18: Aproximação da mistura reacional do segundo loop.



Fonte: Elaborado pela autora.

Seguindo a sequência do loop anterior, no segundo loop, ocorre primeiramente a obtenção da conversão do propeno em polipropileno conforme equação 3.11.

$$CONV2 = \frac{PROD2}{VPR2 + VPR1 \times (1 - CONV1)} \quad (3.11)$$

Onde: CONV2 – Conversão do segundo loop;

PROD2 – Produção no segundo loop [kg/h];

VPR2 – Vazão de propeno no segundo loop [kg/h];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h];

CONV1 – Conversão do primeiro loop [adimensional].

E então, na equação 3.12 a densidade da mistura reacional do segundo reator loop. Observa-se que foram empregados os cálculos previamente realizados para densidade do propeno e conversão neste loop, adicionalmente da densidade padrão conhecida do polipropileno.

$$DENS2 = \frac{DENS_{PR} \times (VPR1 \times (1 - CONV1) + VPR2) \times (1 - CONV2) + DENS_{SPP} \times PRODT}{PRODT \times (VPR1 \times (1 - CONV1) + VPR2) \times (1 - CONV2)} \quad (3.12)$$

Onde: DENS2 – Densidade do segundo loop [kg/m³];

DENS_{PR} – Densidade do propeno [kg/m³];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h];

CONV1 – Conversão do primeiro loop [adimensional];

VPR2 – Vazão de propeno no segundo loop [kg/h];

CONV2 – Conversão do segundo loop [adimensional];

DENS_{PP} – Densidade do polipropileno [900 kg/m³];

PRODT – Produção total dos loops [kg/h].

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta o resultado dos cálculos desenvolvidos de maneira a atingir o tempo de residência, bem como sua veracidade. Os dados são apresentados e discutidos, de modo a subsidiar as conclusões do estudo, apresentadas no capítulo final deste trabalho.

4.1 Tempo de residência

Como decorrência dos cálculos das densidades, o cálculo do tempo de residência nos dois loops é proposto conforme as equações 4.1 e 4.2.

$$TR1 = \frac{VR \times DENS}{VPR1 \times (1 - CONV) + PROD1} \quad (4.1)$$

Onde: TR1 – Tempo de residência do primeiro loop [h];

VR – Volume do reator [m³];

DENS1 – Densidade do primeiro loop [kg/ m³];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h];

CONV1 – Conversão do primeiro loop;

PROD1 – Produção do primeiro loop [kg/h];

$$TR2 = \frac{VR \times DENS2}{(VPR1 \times (1 - CONV) + VPR2) \times (1 - CONV2) + PRODT} \quad (4.2)$$

Onde: TR2 – Tempo de residência do segundo loop [h];

VR – Volume do reator [m³];

DENS2 – Densidade do segundo loop [kg/ m³];

VPR1 – Vazão de propeno no primeiro loop [kg/h];

CONV1 – Conversão do primeiro loop;

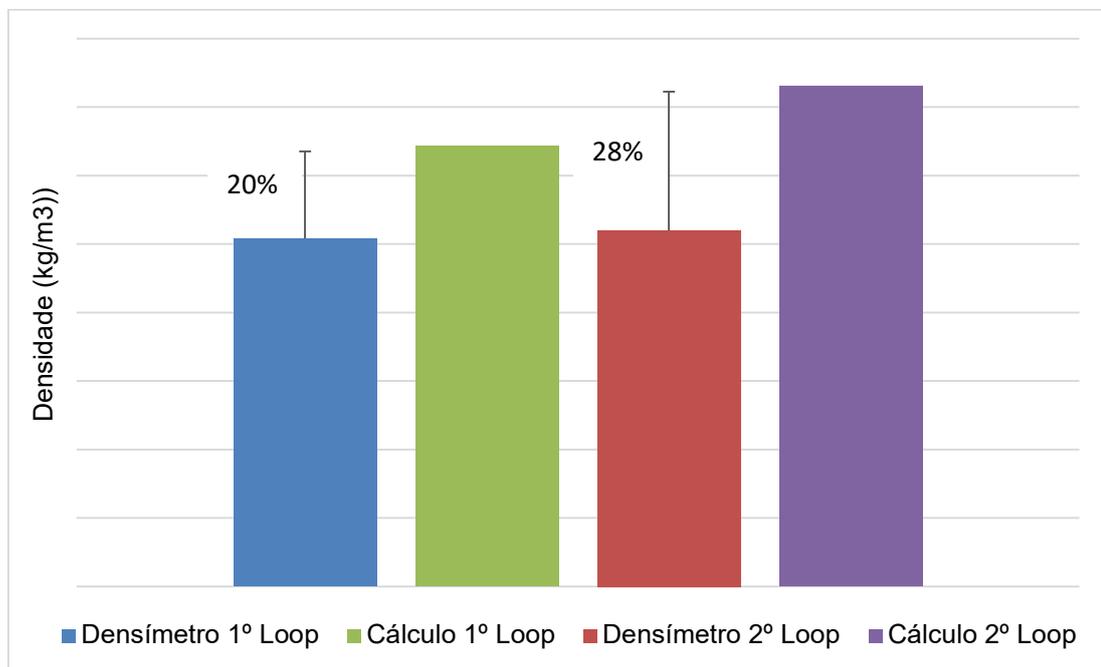
VPR2 – Vazão de propeno no segundo loop [kg/h];

CONV2 – Conversão do segundo loop;

PRODT – Produção total dos loops [kg/h].

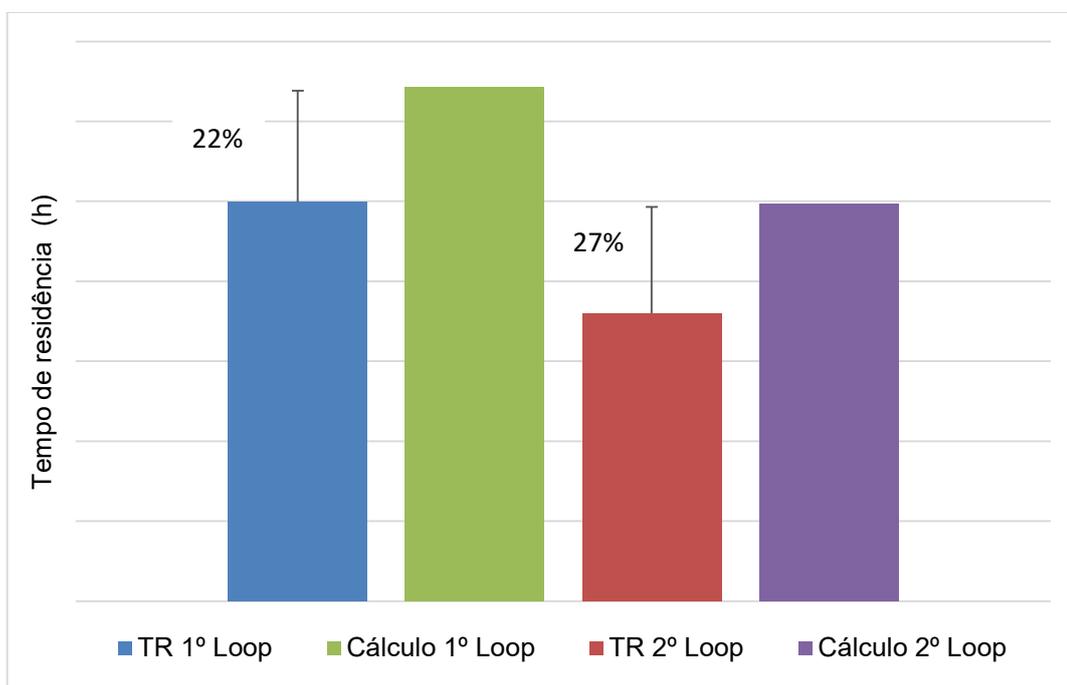
Para validar o cálculo, a densidade e o tempo de residência, provenientes do conjunto de cálculos deste trabalho, foram comparados com os valores obtidos através da utilização dos densímetros de uma indústria que também opera no processo Spheripol. Observa-se na Figura 19 e Figura 20 a comparação dos resultados, juntamente com seus erros percentuais. A divulgação dos dados utilizados na criação dos gráficos não pode ser relatada de modo a preservar o sigilo industrial.

Figura 19: Comparação do cálculo desenvolvido para a densidade da mistura reacional pelo medido nos densímetros.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 20: Comparação do cálculo desenvolvido para o tempo de residência pelo obtido através dos densímetros.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao analisar os resultados, um desvio em relação aos valores de referência era esperado, devido as aproximações feitas durante a elaboração dos cálculos. O valor de erro para a densidade no primeiro loop foi de 20% e do tempo de residência de 22%, já no segundo loop foi de 28% e 27%, respectivamente. O segundo loop, por ser dependente do primeiro, incorpora algumas imprecisões no resultado de seus cálculos. Esses erros, oriundos do primeiro loop, são transferidos para a etapa subsequente, resultando em uma acumulação de imprecisões e, conseqüentemente, contribuindo para uma maior margem de erro no segundo loop.

Um dos fatores de grande impacto no erro é o fato de, não haver um conhecimento real da mistura reacional em um dado instante dentro do reator. Visto que o loop trabalha continuamente, de modo que entra propeno de maneira ininterrupta, internamente ocorre a transformação do mesmo pela sua polimerização e em cada período de tempo de residência é retirado uma porção de polipropileno e de propeno não convertido.

Além de que, a mistura reacional é composta também pelo hidrogênio. Mesmo que este componente não proporcione uma grande alteração na densidade, como avaliado

nos gráficos criados no Aspen, adicionalmente aos demais fatores, modifica o valor da densidade e influencia no tempo de residência.

Devido a estas aproximações, um valor medido pelo densímetro menor que o valor obtido através do cálculo é esperado. Uma vez que, a mistura reacional apresentará quantidade inferior de polipropileno em sua composição ao longo do seu tempo de residência. Em síntese, ao considerar a mistura de saída como reacional, é ponderado uma densidade superior, por haver maior quantidade de polímero, que é o componente mais denso.

Vale ressaltar que o instrumento de medição da planta industrial, deve estar calibrado efetivamente de maneira frequente, para confirmar sua precisão de 0,1%, tal como é apresentada em seus dados técnicos. Caso contrário, se ocorrer alguma incoerência na medição, pode-se desencadear uma falha no resultado da mesma maneira ao cálculo relatado.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho teve como objetivo principal proporcionar um cálculo para o tempo de residência em reatores loops sem depender dos densímetros, visando adaptar a falta desta variável crucial de controle. Além disso, foi avaliada a veracidade do cálculo final e do previamente obtido ao qual determina a densidade. O trabalho atende a demanda de um estudo para uma planta petroquímica e foi auxiliado, de maneira comparativa, com dados de uma industrial ao qual também atua no processo Spheripol.

Durante o procedimento de validação, foram utilizados dados de uma planta industrial para calcular o tempo de residência pela fórmula desenvolvida neste trabalho. Adicionalmente, também foi aproveitado o valor do tempo de residência proveniente da atuação dos densímetros nos loops desta indústria.

Estas informações foram comparadas e resultaram em um erro percentual final de 22% no primeiro loop e 27% no segundo loop. Os erros foram motivados principalmente pelas aproximações feitas ao longo do desenvolvimento dos cálculos, referentes ao desprezo da adição de hidrogênio nas vazões de entrada e da estimativa da mistura reacional dentro de cada loop.

Finalizando, pode-se dizer que os resultados obtidos neste trabalho, apesar das suas aproximações, demonstraram eficiência quando comparado ao tempo de residência utilizando os densímetros. O cálculo estimado mostrou ser uma boa opção de uma forma rápida e sem custos, ao qual entrega este importante dado de processo para produção de polipropileno homopolimérico. Deste modo, o mesmo auxilia para um controle de processo adequado, proporciona segurança, evitando reações secundárias e formação de subprodutos indesejados, além de uma economia de recursos e qualidade no produto final.

A sugestão de trabalhos futuros é a busca por maneiras de diminuir as aproximações deste estudo. De modo a encontrar um cálculo que se adapte a produção de copolímero, proporcionando uma escolha opcional entre o cálculo do tempo de residência de homo ou copolímero e assim englobando maiores possibilidades para o processo Spheripol. Também, buscar adicionar o hidrogênio ao

cálculo da densidade, seja por meio de uma ligação em tempo real com a base de dados do Aspen, na qual foram elaboradas as curvas, ou em um novo cálculo ajustado.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Petróleo (2020). Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/petroleo>. Acesso em: 25 de novembro de 2023.

ANDRADE, J. E. P. et al. **A indústria petroquímica**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 2, p. 67, nov. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS (ABNT). **Embalagens e acondicionamento plásticos recicláveis - Identificação e simbologia** (2008).

Disponível em:

<https://abntcatalogo.com.br/pnm.aspx?Q=VU9TNTV3eG9vOXZBODhEYWcwQjVMb05razdWQm5sMXIMMjJMSIhYVnN5MD0=>. Acesso em: 30 de novembro de 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Perfil**

2022 (2023). Disponível em: https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/09/perfil_2022_pt.pdf. Acesso em: 30 de novembro de 2023.

BRASKEM. **Perfil e História** (2023). Disponível em:

<https://www.braskem.com.br/perfil#1996>. Acesso em: 25 de novembro de 2023.

BRASKEM. **Relação com investidores** (2016). Disponível em:

<https://www.braskem-ri.com.br/>. Acesso em: 25 de novembro de 2023.

DA SILVA, F. P. et al. **POLIPROPILENO VERDE A PARTIR DO GLICEROL:**

ESTUDO DE MERCADO E INSTALAÇÃO DE UMA PLANTA NO BRASIL. Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693, v. 11, 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Panorama de Refino e da**

Petroquímica no Brasil 2018. Rio de Janeiro: Nota Técnica DPG-SPT N° 04/2018.

FOGLER, H.S., **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Prentice Hall PTR, 1999.

GOMES, G.; DVORSAK, P.; HEIL, T. **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-87, mar. 2005.

HAGEN, H.; BOERSMA, J.; VAN KOTEN, G. **Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins**. Chemical Society Reviews, v. 31, n. 6, p. 357-364, 2002.

HATZANTONIS, H. P. **Estimation of the optimum propane content for the Spheripol Polypropylene process**. Journal of Process Control, v. 99, p. 1-18, 2021.

KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. CRC press, 2003.

KLUTZ, Stephan et al. **Narrow residence time distribution in tubular reactor concept for Reynolds number range of 10–100**. Chemical Engineering Research and Design, v. 95, p. 22-33, 2015.

LUCCA, E. A.; FILHO, R. M.; MELO, P.A.; PINTO, J. C. **Modelagem e simulação de reatores industriais em fase líquida do tipo Loop para polimerização de propileno**. Universidade Estadual de Campinas, 2007.

LYONDELLBASELL. **Spheripol** (s.d). Disponível em: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/products-technology/technology/spheripol-brochure.pdf>. Acesso em: 21 de novembro de 2023.

MADDAH, H. A. **Polypropylene as a promising plastic: A review**. Am. J. Polym. Sci, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene: the definitive user's guide and databook**. William Andrew, 1998.

MALPASS, D. B.; BAND, E. **Introduction to industrial polypropylene: properties, catalysts processes**. John Wiley & Sons, 2012.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Propene** (2023). Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115071&Units=SI&Mask=1F>. Acesso em: 30 de novembro de 2023.

OLIVEIRA, B. M.; MELO FILHO, J. M.; AFONSO, J. C. **A densidade e a evolução do densímetro**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, p. 1-10, 2013.

WANG, X.; Han, X.; Xu, R. **Versatile propylene-based polyolefins with tunable molecular structure through tailor-made catalysts and polymerization process**. In Polypropylene; Intech Open, London, UK, 2019.

WANG, Z.; BURRA, K. G.; LEI, T.; GUPTA, A. K. **Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 84, p. 100899, 2021.

ZACCA, J. J.; DEBLING, J. A.; RAY, W. H. **Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins—I. Basic principles and illustrative examples, polypropylene**. Chemical Engineering Science, v. 51, n. 21, p. 4859-4886, 1996.

ZACCA, J. J.; Ray, W. H. **Modeling of the Liquid Phase Polymerization of Olefin in Loop Reactors**, Chem. Eng. Sci., v. 48, p. 3743-3765, 1993.

ZHENG, Z.W. et al. **Steady-state and dynamic modeling of the basell multireactor olefin polymerization process**. Industrial & engineering chemistry research, v. 50, n. 1, p. 322-331, 2011.